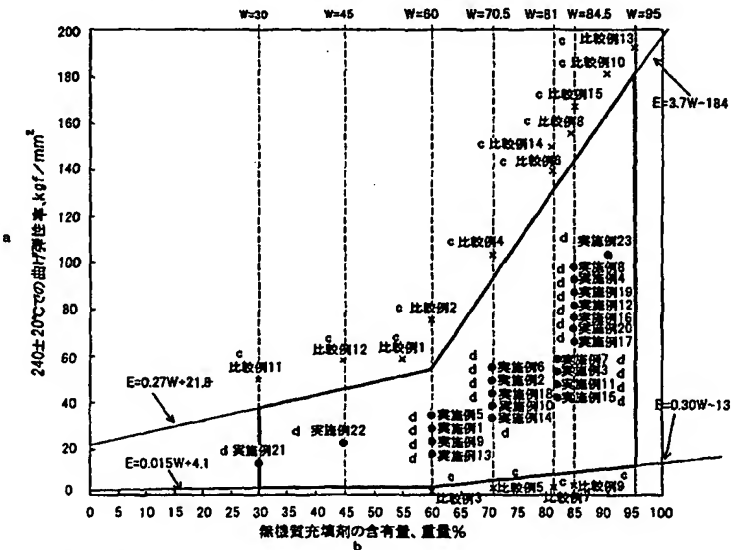




| | | |
|---|-----------|---|
| <p>(51) 国際特許分類 C08G 59/62, C08L 63/00, C08K 3/00, H01L 23/29</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO00/23494</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月27日(27.04.00)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05787</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月20日(20.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/299606 1998年10月21日(21.10.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)[JP/JP] 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo, (JP) 住友ベークライト株式会社 (SUMITOMO BAKELITE COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒140-0002 東京都品川区東品川二丁目5番8号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 木内幸浩(KIUCHI, Yukihiro)[JP/JP] 位地正年(IJI, Masatoshi)[JP/JP] 寺島克司(TERAJIMA, Katsushi)[JP/JP] 片山 功(KATAYAMA, Isao)[JP/JP] 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo, (JP)</p> | | <p>松井泰雄(MATSUI, Yasuo)[JP/JP] 太田 賢(OTA, Ken)[JP/JP] 〒140-0002 東京都品川区東品川二丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 若林 忠, 外(WAKABAYASHI, Tadashi et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54) Title: FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE MADE USING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 難燃性エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置</p> <p>(57) Abstract A flame-retardant epoxy resin composition for use as a semiconductor encapsulation resin, etc. It gives a cured resin which has improved flame retardancy due to its crosslinked structure even though it contains no flame retardant and is not especially highly loaded with an inorganic filler. The composition comprises an epoxy resin (A), a phenolic resin (B), an inorganic filler (C), and a curing accelerator (D) and gives a cured composition whose flexural modulus at $240 \pm 20^\circ\text{C}$, E (kgf/mm^2), satisfies the relationship $0.015W + 4.1 \leq E \leq 0.27W + 21.8$ when $30 \leq W < 60$ (W is the content of the filler (C) in the cured composition, wt.%) and satisfies the relationship $0.30W - 13 \leq E \leq 3.7W - 184$ when $60 \leq W \leq 95$. The cured composition forms a foamed layer upon pyrolysis and firing to thereby have flame retardancy.</p> <p></p> <p>a ... FLEXURAL MODULUS AT $240 \pm 20^\circ\text{C}$, kgf/mm^2 b ... CONTENT OF INORGANIC FILLER, wt. % c ... COMPARATIVE EXAMPLE d ... EXAMPLE</p> | | |

(57)要約

本発明は、半導体封止樹脂等として使用されるエポキシ樹脂組成物であつて、難燃剤を一切使用せずに、また無機質充填剤を特に高充填化せずに、その硬化物の架橋構造自体によって難燃性の向上を達成した難燃性エポキシ樹脂組成物を提供する。エポキシ樹脂 (A)、フェノール系樹脂 (B)、無機質充填剤 (C) 及び硬化促進剤 (D) を含有し、かつ、その硬化物中の無機質充填剤 (C) の含有率をW (重量%)、この硬化物の240±20℃での曲げ弾性率をE (kgf/mm²) とした場合において、前記曲げ弾性率Eが、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 4.1 \leq E \leq 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 13 \leq E \leq 3.7W - 184$ となる数値を示すエポキシ樹脂組成物とする。この組成物の硬化物は、熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示す。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU コスタ・リカ
CY キューバ
CZ キプロス
DE チェッコ
DK ドイツ
DM デンマーク

DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GN ガンビア
GW キニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国

KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア

RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UG ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴイエトナム
YU ユーゴスラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明 細 書

難燃性エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置

技術分野

5 本発明は、半導体封止樹脂として好適に使用されるエポキシ樹脂組成物に関し、さらに詳述すると、難燃性に優れるとともに、半導体封止樹脂としての信頼性、特に耐半田クラック性、耐湿性及び高温での耐配線腐食性に優れた難燃性エポキシ樹脂組成物に関する。また、本発明は、上記難燃性エポキシ樹脂組成物を用いた半導体装置に関する。

背景技術

10 従来、ダイオード、トランジスタ、集積回路などの電子部品は、主にエポキシ樹脂組成物で封止されている。この半導体封止樹脂として使用されるエポキシ樹脂組成物には、安全性確保のために、UL規格で難燃性の付与が義務付けられている。そのため、上記エポキシ樹脂組成物には、通常、難燃剤としてハロゲン系
15 難燃剤が、また難燃助剤として三酸化二アンチモンが配合されている。しかし、近年の環境問題に対する意識の高まりとともに、各種半導体装置の封止樹脂に使用されている難燃剤や難燃助剤にも高度な安全性が要求されている。

 ハロゲン系難燃剤は燃焼時に有害なハロゲン系ガス等を発生すること、難燃助剤である三酸化二アンチモンは慢性毒性を有する疑いがあることから、これら難
20 燃剤、難燃助剤の環境・衛生面での問題が指摘されており、そのため従来の半導体封止樹脂は安全性が不十分であると現在考えられている。また、高温下では、前記の難燃剤や難燃助剤に由来するハロゲンやアンチモンが、半導体装置の配線の腐食、特に金（Au）ワイヤとアルミニウム（Al）パッドとの界面（異種金属の界面）等の腐食を促進するため、AuワイヤとAlパッドの接合部の接触抵抗
25 抗が大きくなって断線に至る現象が起こり、半導体装置の信頼性、特に高温での耐配線腐食性を低下させる原因となっている。したがって、ハロゲン系難燃剤や三酸化二アンチモンを使用することなく、難燃特性及び信頼性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物を開発することが要求されている。

 前記の要求に対して、現在、一部で使用され始めている赤リンやリン酸エステ

ルなどのリン系難燃剤は、エポキシ樹脂組成物の難燃化に有用であるが、微量の水分と反応してホスフィンや腐食性のリン酸を生じるので、耐湿性に問題があり、したがって耐湿性に対する要求が特に厳しい電子部品の封止用途には適さない。

また、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物や、硼素系化合物を難燃剤として用いることも検討されてきたが、これら金属水酸化物や硼素系化合物は、エポキシ樹脂組成物に対して多量に配合しないと十分な難燃性の効果が発現しないため、これらの添加によってエポキシ樹脂組成物の成形性が低下してしまうという問題があった。

さらに、前述したハロゲン系やリン系等の難燃剤を使用する代わりに、エポキシ樹脂組成物に対して無機質充填剤を高充填化すること、例えば 87～95 重量% 添加することにより難燃性を改善した半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置（特開平 8-301984 号公報）や、エポキシ樹脂組成物に対して無機質充填剤を 83 容量%（球状シリカ粉末で 91 重量%）以上の割合で高充填化することで耐燃焼性を改善したエポキシ樹脂組成物及び半導体封止装置（特開平 9-208808 号公報）が提案されている。しかし、これらのエポキシ樹脂組成物は、無機質充填剤が高充填化されているために、半導体装置の封止に使用する際の成形性が不十分であるという問題があった。

これに対して、難燃剤を添加しないで樹脂自体を難燃化することに関しては、従来主として、エポキシ樹脂硬化物を構成する樹脂構造の耐熱性（耐熱分解性）を向上させることが検討されてきた。これは、エポキシ樹脂硬化物中の樹脂成分、例えばエポキシ樹脂とフェノール系樹脂との硬化反応によって形成される架橋構造の密度を高くすることにより、加熱時や着火時に起こるこれら樹脂成分の分子振動を制限して、この樹脂成分の熱分解を抑制するとともに、この時に発生する可燃成分を含む分解ガスの発生量を低減することで、樹脂成分の燃焼を最小限に止めてエポキシ樹脂硬化物の難燃性を向上させようとするものである。しかし、これらの検討では、十分な難燃性は得られていなかった。

発明の開示

本発明は、前述した問題点に鑑みてなされたもので、難燃剤を一切使用せずに、

また無機質充填剤を特に高充填化せずに、その硬化物の架橋構造自体によって難燃性の向上を達成したエポキシ樹脂組成物を提供することを目的としている。この難燃性エポキシ樹脂組成物は、その硬化物が熱分解時や着火時に燃焼部への熱の伝達と酸素供給を抑えることができる発泡層を形成することで高度な難燃性を示すとともに、半導体封止樹脂としての信頼性、例えば耐半田クラック性や耐湿性等、特に高温での耐配線腐食性に優れたものである。また、本発明は、前記難燃性エポキシ樹脂組成物を用いた半導体装置を提供することを目的としている。

前記目的を達成するため、本発明は、下記(1)～(4)のエポキシ樹脂組成物を提供する。

(1) エポキシ樹脂(A)、フェノール系樹脂(B)、無機質充填剤(C)及び硬化促進剤(D)を含有するエポキシ樹脂組成物であって、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤(C)の含有量をW(重量%)、この硬化物の240±20℃での曲げ弾性率をE(kgf/mm²)とした場合において、前記曲げ弾性率Eが、30≤W<60のときに0.015W+4.1≤E≤0.27W+21.8となる数値、60≤W≤95のときに0.30W-13≤E≤3.7W-18.4となる数値を示し、前記硬化物が熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

(2) エポキシ樹脂(A)、フェノール系樹脂(B)、無機質充填剤(C)及び硬化促進剤(D)を含有するエポキシ樹脂組成物であって、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤(C)の含有量をW(重量%)とし、かつ、前記硬化物を計り入れた耐熱性容器を、一定流量の不活性ガスをを用いてその雰囲気の不活性状態にした管状炉内にセットして、700±10℃で10分間、前記硬化物を熱分解させた時に発生する一酸化炭素及び二酸化炭素の前記硬化物に対する重量割合をq₁(重量%)、この熱分解が終了した時の残渣、すなわち前記硬化物中の樹脂成分(無機質充填剤(C)以外の成分)のうちで熱分解せずに残った炭化物と無機質充填剤の前記硬化物に対する重量割合をq₂(重量%)、前記硬化物に含まれる前記樹脂成分の前記硬化物に対する重量割合をq₃(重量%)としたときに、下記式

$$Q_1(\text{重量}\%) = (q_1/q_3) \times 100$$

$$Q_2 \text{ (重量\%)} = \{(100 - q_1 - q_2) / q_3\} \times 100$$

で表される値 Q_1 及び Q_2 が、それぞれ $Q_1 \geq 5$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 50$ の数値を示し、前記硬化物が熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

- 5 (3) エポキシ樹脂 (A)、フェノール系樹脂 (B)、無機質充填剤 (C) 及び硬化促進剤 (D) を含有するエポキシ樹脂組成物であって、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤 (C) の含有量を W (重量%)、この硬化物の $240 \pm 20^\circ\text{C}$ での曲げ弾性率を E (kgf/mm²) とした場合において、前記曲げ弾性率 E が、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 4.1 \leq E \leq 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 13 \leq E \leq 3.7W - 184$ となる数値を示すとともに、前記硬化物を計り入れた耐熱性容器を、一定流量の不活性ガスを用いてその雰囲気の不活性状態にした管状炉内にセットして、 $700 \pm 10^\circ\text{C}$ で10分間、前記硬化物を熱分解させた時に発生する一酸化炭素及び二酸化炭素の前記硬化物に対する重量割合を q_1 (重量%)、この熱分解
- 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 11000 11005 11010 11015 11020 11025 11030 11035 11040 11045 11050 11055 11060 11065 11070 11075 11080 11085 11090 11095 11100 11105 11110 11115 11120 11125 11130 11135 11140 11145 11150 11155 11160 11165 11170 11175 11180 11185 11190 11195 11200 11205 11210 11215 11220 11225 11230 11235 11240 11245 11250 11255 11260 11265 11270 11275 11280 11285 11290 11295 11300 11305 11310 11315 11320 11325 11330 11335 11340 11345 11350 11355 11360 11365 11370 11375 11380 11385 11390 11395 11400 11405 11410 11415 11420 11425 11430 11435 11440 11445 11450 11455 11460 11465 11470 11475 11480 11485 11490 11495 11500 11505 11510 11515 11520 11525 11530 11535 11540 11545 11550 11555 11560 11

本発明による難燃性エポキシ樹脂組成物の難燃メカニズムを以下に述べる。本発明に係るエポキシ樹脂組成物の硬化物では高度な難燃性が得られるが、その理由は、この硬化物の高温（ $240 \pm 20^\circ\text{C}$ ）での曲げ弾性率Eが所定範囲の数値である場合には、熱分解時又は着火時に硬化物の内部で発生する熱分解ガスが、硬化物の層をゴムのように膨張させて発泡層を形成し、この発泡層による未燃焼部への酸素の遮断及び断熱作用によって、硬化物が自己消火性を示すためである。なお、上記発泡層は、フェノールフォーム樹脂などに含まれているような発泡成形法によって人為的に形成されたものとは全く異なり、本発明のエポキシ樹脂硬化物が熱分解したり、着火したりした時に新たに発生するものである。

- これに対し、前記弾性率Eが所定範囲よりも高い数値である場合には、硬化物の層が硬すぎるので、熱分解時又は着火時に硬化物の内部で発生する熱分解ガスによって硬化物の層がゴムのように膨張できず、発泡層を形成する代わりに硬化物中に亀裂（クラック）が発生し、その結果、難燃性が大幅に低下するものと考えられる。また、前記弾性率Eが所定範囲よりも低い数値である場合には、熱分解又は着火の初期には発泡層が形成されるが、硬化物の層が柔らかすぎるので、発泡層が容易に壊れ、さらに硬化物全体が高い流動性を示すようになって、液垂れ現象（ドリップ）を起こして燃焼が継続するため、難燃性が大幅に低下するものと考えられる。

- エポキシ樹脂硬化物の高温（ $240 \pm 20^\circ\text{C}$ ）での曲げ弾性率Eを、前記のように熱分解時又は着火時に発泡層を形成できるような所定の範囲に調整することは、エポキシ樹脂硬化物の架橋構造中に、芳香族類及び／又は多芳香族類、好ましくは、フェニル誘導体及びビフェニル誘導体から選ばれる芳香族類及び／又は多芳香族類を導入する方法で達成することができる。すなわち、エポキシ樹脂硬化物の架橋構造中に芳香族類や多芳香族類を導入して、従来のエポキシ樹脂硬化物よりも架橋点間の距離を長くすることで、熱分解時又は着火時のような高温下においてエポキシ樹脂硬化物中の自由体積が増加し、その結果、硬化物中の樹脂成分の弾性率が低下して発泡層の形成が容易になり、又、他の炭化水素化合物、例えば飽和炭化水素化合物の導入に比べて樹脂成分そのものの熱分解も抑制され、これにより安定した発泡層の形成が可能になると考えられる。

また、熱分解時又は着火時に樹脂成分が分解して発生するガス成分によって、樹脂層はゴムのように膨張させられて発泡層が形成されるが、この分解ガスが発泡層を破壊して外部に出てくると、分解ガス中に含まれる可燃成分、すなわち低沸点の有機成分に着火して燃焼が継続するので、上記有機成分の発生量がエポキシ樹脂硬化物の難燃性に大きく影響する。具体的には、前記硬化物を計り入れた耐熱性容器を、一定流量の不活性ガスを用いてその雰囲気の不活性状態にした管状炉内にセットして、 $700 \pm 10^\circ\text{C}$ で10分間、前記硬化物を熱分解させた時に発生する一酸化炭素及び二酸化炭素（すなわち分解ガス中の非有機成分）の無機質充填剤（C）以外の成分（樹脂成分）に対する重量割合 Q_1 （重量%）を $Q_1 \geq 5$ の範囲とし、上記樹脂成分から発生する一酸化炭素及び二酸化炭素以外のガス成分（すなわち分解ガス中の有機成分）の樹脂成分に対する重量割合 Q_2 （重量%）を $5 \leq Q_2 \leq 50$ の範囲とした場合には、分解ガスに着火して燃焼が継続する可能性が低くなるので、難燃性が良好になる。

これに対し、 Q_1 及び Q_2 が前記範囲未満の場合には、上記硬化物の樹脂層が十分に発泡しないので、難燃性が低下する。また、 Q_2 が前記範囲を超える場合には、分解ガスに着火して燃焼が継続する可能性が高くなるので、難燃性が低下する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例及び比較例のエポキシ樹脂組成物の $240^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ での曲げ弾性率Eを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のエポキシ樹脂組成物（1）は、前記成分（A）～（D）を必須成分とし、かつ、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤（C）の含有量を W （重量%）、この硬化物の $240 \pm 20^\circ\text{C}$ での曲げ弾性率を E （ kgf/mm^2 ）とした場合において、前記曲げ弾性率 E が、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 4.1 \leq E \leq 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 13 \leq E \leq 3.7W - 184$ となる数値を示すものである。

これに対し、前記曲げ弾性率 E が、 $30 \leq W < 60$ のときに $E < 0.015W$

+4.1となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $E < 0.30W - 13$ となる数値である場合には、発泡層が柔らかすぎて壊れやすく、発泡層の形成が効果的に起こらないので、十分な難燃化を達成しにくくなる。一方、前記曲げ弾性率 E が、 $30 \leq W < 60$ のときに $E > 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $E > 3.7W - 184$ となる数値である場合には、硬化物の層が硬すぎて、発泡層の形成が効果的に起こらないので、やはり十分な難燃化を達成しにくくなる。

上記曲げ弾性率 E のより好ましい値は、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 7.1 \leq E \leq 0.27W + 6.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 10 \leq E \leq 3.7W - 199$ となる数値である。

また、本発明のエポキシ樹脂組成物(1)では、その硬化物中の無機質充填剤(C)の含有量 W (重量%)が、 $30 \leq W \leq 95$ の領域に含まれることが好ましい。上記含有量 W が $W < 30$ の領域に含まれる場合には、発泡層が柔らかすぎて壊れやすく、発泡層の形成が効果的に起こらないので、十分な難燃化を達成しにくくなる。一方、上記含有量 W が $W > 95$ の領域に含まれる場合には、硬化物の層が硬すぎて、発泡層の形成が効果的に起こらないので、やはり十分な難燃化を達成しにくくなる。さらに、上記無機質充填剤(C)の含有量 W のより好ましい値は、 $30 \leq W < 87$ の領域に含まれる数値である。 $W \geq 87$ の場合には、エポキシ樹脂組成物の成形性が低下するので好ましくない場合がある。

本発明のエポキシ樹脂組成物(2)は、前記成分(A)～(D)を必須成分とし、かつ、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤(C)の含有量を W (重量%)とし、かつ、前記硬化物を計り入れた耐熱性容器を、一定流量の不活性ガスを用いてその雰囲気を不活性状態にした管状炉内にセットして、 $700 \pm 10^\circ\text{C}$ で10分間、前記硬化物を熱分解させた時に発生する一酸化炭素及び二酸化炭素の前記硬化物に対する重量割合を q_1 (重量%)、この熱分解が終了した時の残渣、すなわち前記硬化物中の樹脂成分(無機質充填剤(C)以外の成分)のうちで熱分解せずに残った炭化物と無機質充填剤の前記硬化物に対する重量割合を q_2 (重量%)、前記硬化物に含まれる前記樹脂成分の前記硬化物に対する重量割合を q_3 (重量%)としたときに、下記式

$$Q_1 \text{ (重量\%)} = (q_1 / q_3) \times 100$$

$$Q_2 \text{ (重量\%)} = \{(100 - q_1 - q_2) / q_3\} \times 100$$

で表される値 Q_1 及び Q_2 が、それぞれ $Q_1 \geq 5$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 50$ の数値を示すものである。

- 5 ここで、前記値 Q_1 は、樹脂成分から発生する一酸化炭素及び二酸化炭素、すなわち分解ガス中の非有機成分（難燃成分）の樹脂成分に対する重量割合に該当し、前記値 Q_2 は、樹脂成分から発生する一酸化炭素及び二酸化炭素以外のガス成分、すなわち、主として分解ガス中の有機成分（可燃成分）の樹脂成分に対する重量割合に該当する。また、樹脂成分とは、エポキシ樹脂、フェノール系樹脂（硬化
- 10 剤）及び有機成分の添加剤（離型剤、カップリング剤、カーボンブラック等）を意味する。

- これに対し、前記値 Q_1 及び Q_2 が、 $Q_1 < 5$ 及び $Q_2 < 5$ の領域に含まれる場合には、硬化物の樹脂層の発泡が不十分で、硬化物を難燃化するのに十分な発泡層が形成されないため、難燃性が低下する。前記値 Q_2 が $Q_2 > 50$ の領域に含まれ
- 15 る場合には、分解ガス中の可燃成分の割合が高いために、分解ガスに二次的に着火して燃焼が継続しやすくなるので、発泡層が形成されても、エポキシ樹脂硬化物の難燃性が低下する傾向がある。上記 Q_1 及び Q_2 のより好ましい値は、それぞれ $Q_1 \geq 10$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 45$ となる数値である。

- 本発明のエポキシ樹脂組成物（3）は、前述した本発明のエポキシ樹脂組成物
- 20 （1）及び（2）、双方の構成要件及び作用効果を備えたものである。この場合、本発明のエポキシ樹脂組成物（3）において、前記値 E 、 W 、 Q_1 及び Q_2 に関しては、本発明のエポキシ樹脂組成物（1）及び（2）に関して述べたのと同様である。

- 本発明のエポキシ樹脂組成物（1）～（4）は、芳香族類及び／又は多芳香族
- 25 類をその硬化物の架橋構造中に含むことが好ましく、これによって硬化物の難燃性、耐熱性、耐湿性がより向上する。

また、上記芳香族類及び／又は多芳香族類は、フェニル誘導体及びビフェニル誘導体から選ばれる1種以上であることが特に好ましく、これによって硬化物の難燃性、耐熱性、耐湿性がより一層向上する。

本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂 (A)、フェノール系樹脂 (B)、無機質充填剤 (C) 及び硬化促進剤 (D) としては、例えば下記のものを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

エポキシ樹脂 (A) としては、エポキシ樹脂硬化物の架橋構造中に芳香族類及び／又は多芳香族類を含ませる点、好ましくは、フェニル誘導体及びビフェニル誘導体の 1 種以上を含ませる点で、分子中に芳香族類及び／又は多芳香族類を含むエポキシ樹脂、好ましくは、エポキシ基を持たないフェニル誘導体、ビフェニル誘導体及び 3～4 個のエポキシ基が結合した芳香族類の 1 種以上を含むエポキシ樹脂を特に好適に用いることができる。この場合、エポキシ基を持たないフェニル誘導体を含むエポキシ樹脂としては、例えば後述する式 (1) のフェノールフェニルアラルキルエポキシ樹脂等が挙げられ、ビフェニル誘導体を含むエポキシ樹脂としては、例えば後述する式 (2) のフェノールビフェニルアラルキルエポキシ樹脂、式 (4) のビフェニル-4, 4'-ジグリシジルエーテルエポキシ樹脂と 3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル-4, 4'-ジグリシジルエーテルエポキシ樹脂との組み合わせ等が挙げられ、3～4 個のエポキシ基が結合した芳香族類を含むエポキシ樹脂としては、例えば後述する式 (3) のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂等が挙げられる。また、分子中に多芳香族類を含有するエポキシ樹脂の中で、ナフタレン誘導体を含むナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等を用いてもよい。さらに、分子中に芳香族類を含有するエポキシ樹脂の中で、例えば後述する式 (8) のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂及びこれらの類縁体を用いてもよい。エポキシ樹脂 (A) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

フェノール系樹脂 (B) としては、エポキシ樹脂硬化物の架橋構造中に芳香族類及び／又は多芳香族類を含ませる点、好ましくは、フェニル誘導体及びビフェニル誘導体の 1 種以上を含ませる点で、分子中に芳香族類及び／又は多芳香族類を含むフェノール系樹脂、好ましくは、水酸基を持たないフェニル誘導体及びビフェニル誘導体の 1 種以上を含むフェノール系樹脂を特に好適に用いることができる。この場合、水酸基を持たないフェニル誘導体を含むフェノール系樹脂とし

ては、例えば後述する式(9)のフェノールフェニルアラルキル樹脂等が挙げられ、水酸基を持たないビフェニル誘導体を含むフェノール系樹脂としては、例えば後述する式(10)、(13)のフェノールビフェニルアラルキル樹脂等が挙げられる。また、分子中に多芳香族類を含有するフェノール系樹脂の中で、ナフタ
5 レン誘導体を含むナフトールアラルキル型樹脂等を用いてもよい。フェノール系樹脂(B)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。この中でも特に難燃性の点でフェノールビフェニルアラルキル樹脂が好ましい。

この場合、前述した分子中に芳香族類及び／又は多芳香族類を含むエポキシ樹脂は、総エポキシ樹脂中に30～100重量%含まれることが難燃性向上の点で
10 好ましい。同様に、前述した分子中に芳香族類及び／又は多芳香族類を含むフェノール系樹脂は、総フェノール系樹脂中に30～100重量%含まれることが難燃性向上の点で好ましい。

さらに、総エポキシ樹脂のエポキシ基数(Ep)に対する総フェノール系樹脂のフェノール性水酸基数(OH)の比(OH/Ep)が、 $1.0 \leq (OH/Ep) \leq 2.5$ であると、これらを硬化させてなる硬化物の難燃性を向上する上でより
15 適当である。前記(OH/Ep)が、 $(OH/Ep) < 1.0$ であると、前記硬化物の熱分解又は着火時に、前記硬化物中のエポキシ樹脂とフェノール系樹脂が形成している架橋構造中に残余しているエポキシ基に由来するアリルアルコール等の可燃成分の発生量が増加することから、難燃性の向上を阻害する可能性がある。
20 また、 $(OH/Ep) > 2.5$ の場合には、前記エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物の架橋密度が低くなりすぎるために、この樹脂組成物の硬化が不十分となり、前記硬化物の耐熱性や強度が不十分となる場合がある。

無機質充填剤(C)としては、半導体封止樹脂に一般に使用されているものを広く使用することができ、例えば、熔融シリカ粉末、結晶シリカ粉末、アルミナ
25 粉末、窒化ケイ素、ガラス繊維等が挙げられる。無機質充填剤(C)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

硬化促進剤(D)としては、半導体封止樹脂に一般に使用されているものを広く使用することができ、エポキシ基とフェノール性水酸基との硬化反応を促進させるものであればよく、例えば、トリフェニルホスフィン、2-メチルイミダゾ

ール、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7等が挙げられる。
硬化促進剤(D)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物には、前記成分(A)～(D)の他に、
5 必要に応じて、カーボンブラック等の着色剤、γ-グリシドキシプロピルトリメ
トキシシラン等のシランカップリング剤、シリコンオイル、シリコンゴム等
の低応力成分、天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸及びその金属塩類、パ
ラフィン等の離型剤といった各種添加剤を適宜配合しても差し支えない。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、例えば、構成材料をリボンブレンダーやヘン
10 シェルミキサーなどで予備混練した後、加熱ロールやニーダーなどを用いて混合
することで製造することができる。そして、このエポキシ樹脂組成物を、必要に
応じて有機溶媒や水分を脱気してから、トランスファー成型機や加熱プレス成型
機によって所定の成形条件で加熱して、架橋反応を起こさせて硬化させることで、
高度な難燃性を有するエポキシ樹脂硬化物の成形体を得ることができる。

15 本発明の半導体装置は、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体等の電子
部品を封止したものである。この場合、本発明の半導体装置としては、例えば、
半導体素子をリードフレームのダイパッド上に搭載し、これらをワイヤーボンデ
ィングして接続したものを樹脂で封止してなる半導体装置、リードオンチップ方
式の樹脂封止型半導体装置、ボールグリッドアレイの樹脂封止型半導体装置等を
20 挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、本発明の半導体装置
は、半導体等の電子部品を本発明のエポキシ樹脂組成物で封止したものを全て包
含する。

実施例

次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定され
25 るものではない。以下の実施例及び比較例において、[%]とは[重量%]を意味
する。

実施例及び比較例で用いたエポキシ樹脂、フェノール系樹脂の略号及び構造を、
まとめて以下に示す。

・エポキシ樹脂1：下記式(1)のフェノールフェニルアラルキルエポキシ樹脂

($n=0\sim 10$ 、軟化点 55°C 、エポキシ当量 238 g/e q)

・エポキシ樹脂 2 : 下記式 (2) のフェノールビフェニルアラルキルエポキシ樹脂

($n=0\sim 10$ 、軟化点 57°C 、エポキシ当量 274 g/e q)

5 ・エポキシ樹脂 3 : 下記式 (3) のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂組成物

(軟化点 92°C 、エポキシ当量 203 g/e q)

・エポキシ樹脂 4 : 下記式 (4) のビフェニル-4, 4'-ジグリシジルエーテルエポキシ樹脂と 3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル-4, 4'-ジグリシジルエーテルエポキシ樹脂との組み合わせを主成分とするエポキシ樹脂組成物

(融点 111°C 、エポキシ当量 170 g/e q)

・エポキシ樹脂 5 : 下記式 (5) のクレゾールノボラックエポキシ樹脂

($n=0\sim 10$ 、軟化点 68°C 、エポキシ当量 194 g/e q)

15 ・エポキシ樹脂 6 : 下記式 (6) のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂

($n=0\sim 10$ 、軟化点 56°C 、エポキシ当量 241 g/e q)

・エポキシ樹脂 7 : 下記式 (7) のビスフェノール A 型エポキシ樹脂と臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂との組み合わせ

20 ($n=0\sim 10$ 、軟化点 70°C 、エポキシ当量 357 g/e q 、臭素含有率=臭素/エポキシ樹脂=20 重量%)

・エポキシ樹脂 8 : 下記式 (8) のビスフェノール A 型エポキシ樹脂

($n=0\sim 0.8$ 、 25°C の粘度 6500 cps 、エポキシ当量 176 g/e q)

・フェノール系樹脂 1 : 下記式 (9) のフェノールフェニルアラルキル樹脂

($n=0\sim 10$ 、軟化点 83°C 、水酸基当量 175 g/e q)

25 ・フェノール系樹脂 2 : 下記式 (10) のフェノールビフェニルアラルキル樹脂

($n=0\sim 10$ 、軟化点 120°C 、水酸基当量 208 g/e q)

・フェノール系樹脂 3 : 下記式 (11) のフェノールノボラック樹脂

($n=0\sim 10$ 、軟化点 106°C 、水酸基当量 106 g/e q)

・フェノール系樹脂 4 : 下記式 (12) のジシクロペンタジエン型フェノール樹脂

脂

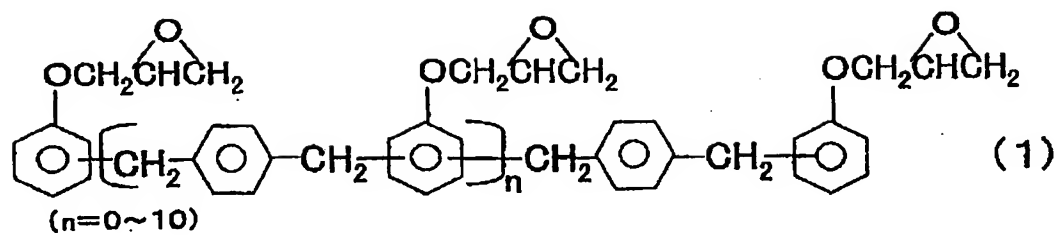
($n=0\sim 10$ 、軟化点 92°C 、水酸基当量 170 g/eq)

・フェノール樹脂 5 : 下記式 (13) のフェノールビフェニルアラルキル樹脂

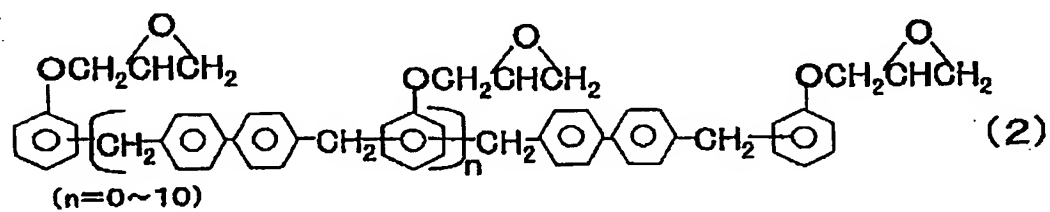
($n=0\sim 2$ 、軟化点 100°C 、水酸基当量 196 g/eq)

- 5 ・アミン系硬化剤 1 : 下記式 (14) のジアミノジフェニルメタン
(軟化点 89°C 、活性水素当量 49.5 g/eq)

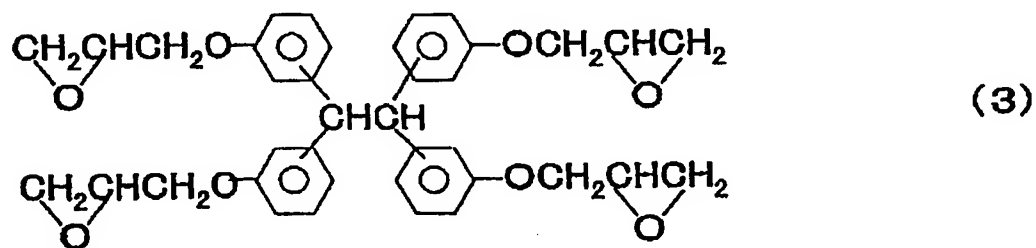
式 (1)



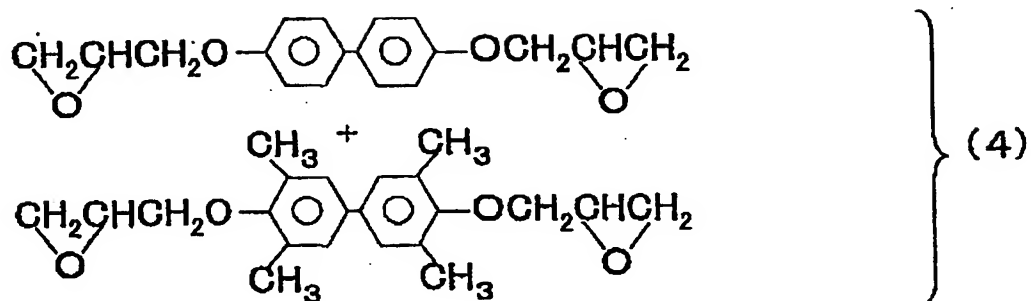
式 (2)



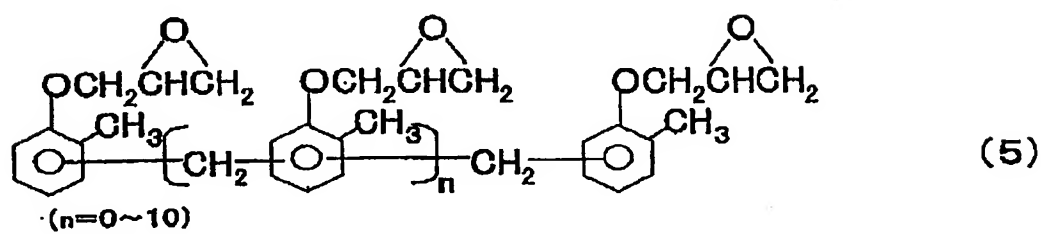
式 (3)



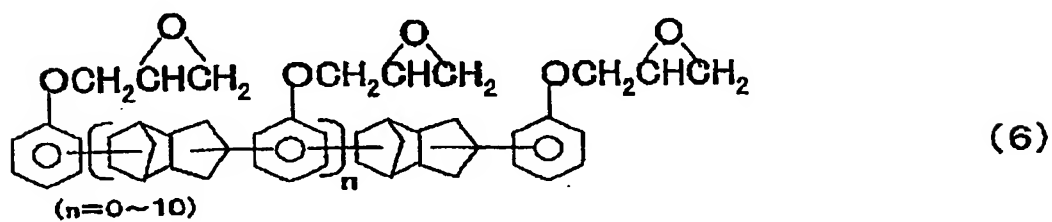
式 (4)



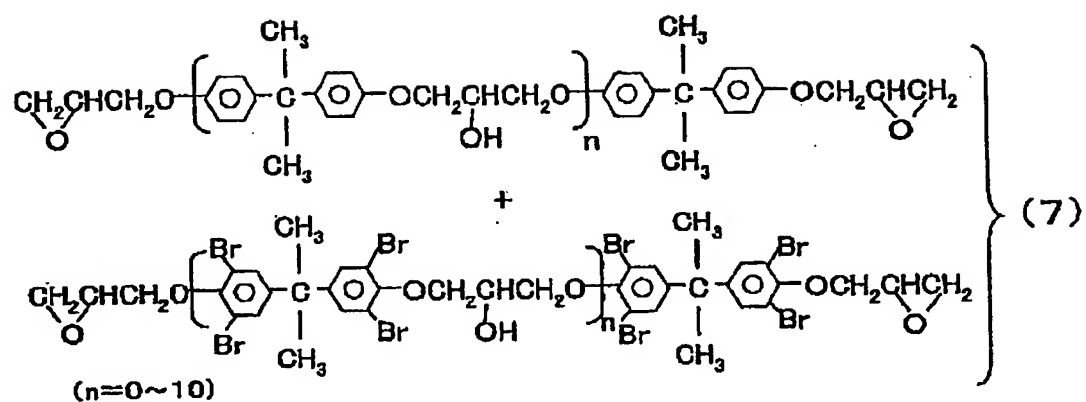
式 (5)



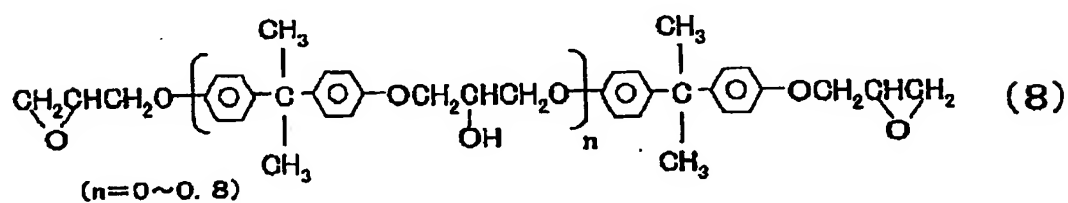
式 (6)



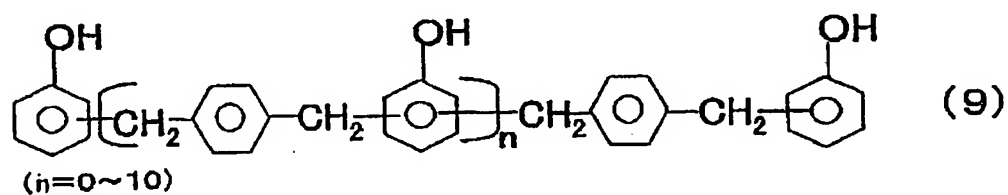
式 (7)



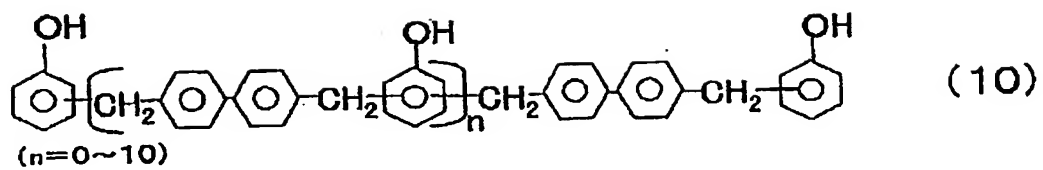
式 (8)



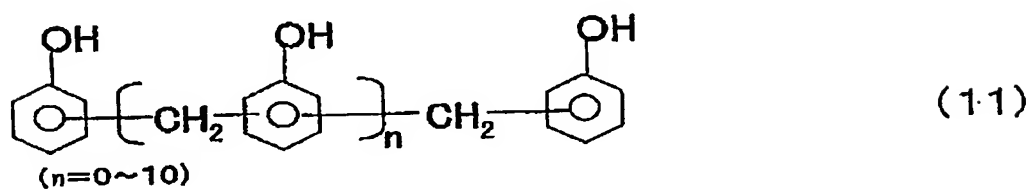
式 (9)



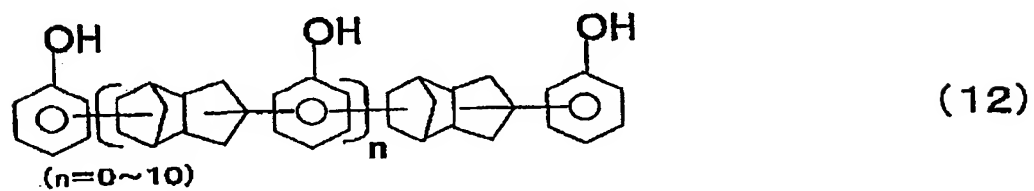
式 (10)



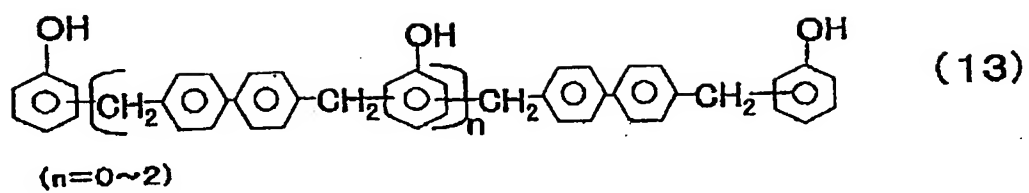
式 (11)



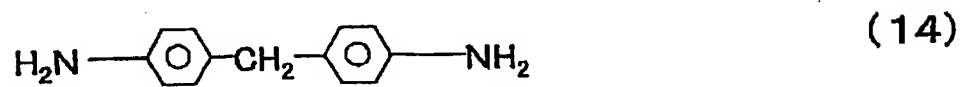
式 (12)



式 (13)



式 (14)



なお、実施例1, 2, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 18, 21, 22、比較例1~5, 11, 12で用いた熔融破碎シリカは、平均粒径 $15\mu\text{m}$ 、比表面積 $2.2\text{m}^2/\text{g}$ である。また、実施例3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16, 17, 19, 20, 23、比較例6~10, 13~15で用いた熔融球状シリカ
5 は、平均粒径 $22\mu\text{m}$ 、比表面積 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ である。

[実施例1]

エポキシ樹脂4を16.58%、フェノール系樹脂2を20.23%、熔融破碎シリカ粉末60.0%、カルナバワックス0.51%、トリフェニルホスフィン (T. P. P.) 0.40%、シランカップリング剤1.57%及びカーボンブラック0.71%を、常温で予備混合した後、 100°C のロール上で約5分間混練したもの、冷却後粉碎して樹脂組成物とした。
10

上記実施例1に示した樹脂組成物を錠剤状に固めたもの（タブレット）を、所定の条件（シングルプランジャータイプのトランスファー成形機、成形温度 175°C 、タブレット予熱 85°C 、成形時間120秒、注入時間15秒、注入圧力
15 $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ （実行圧））で成形した後、後硬化（ 175°C 、4時間）させて硬化物を得た。

前記硬化物を用いて、JIS K6911に従って曲げ弾性率測定用の成形板を、UL94難燃規格に従って難燃性試験用の成形板をそれぞれ作成した。前記成形板を用いて、曲げ弾性率の測定及び難燃性試験を行った。難燃性試験後の成形板は切削、加工して断面の観察を反射蛍光顕微鏡で行った。また、前記硬化物
20 を用いてガス分析（ Q_1 及び Q_2 の測定）を行った。

耐半田クラック性は、 $7.5\text{mm} \times 7.5\text{mm} \times 350\mu\text{m}$ のシリコン製チップを、上記実施例1に示した樹脂組成物を錠剤状に固めたもの（タブレット）を用いて、所定の条件（シングルプランジャータイプのトランスファー成形機、成形温度 175°C 、タブレット予熱 85°C 、成形時間120秒、注入時間15秒、
25 注入圧力 $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ （実行圧））で封入して得られた80ピンQFP型（ $14 \times 20 \times 2.7\text{mm}$ ）の半導体装置を、後硬化（ 175°C 、4時間）させたものを用いて評価した。

耐湿性及び耐配線腐食性は、線幅及び線間隔 $10\mu\text{m}$ のアルミニウム製の配線

(但し、パッド部は一辺70 μ m角)を施した3.0mm \times 3.5mm \times 350 μ mのシリコン製チップを、16ピンDIP用の42アロイ(ニッケル42%、コバルト・クロム約1%、残りが鉄の合金)のフレームにマウントした後、前記パッド部に直径が28 μ mの金線をワイヤボンドしたものを、上記実施例1に示した樹脂組成物を錠剤状に固めたもの(タブレット)を用いて、所定の条件(シングルフランジヤータイプのトランスファー成形機、成形温度175 $^{\circ}$ C、タブレット予熱85 $^{\circ}$ C、成形時間120秒、注入時間15秒、注入圧力100kgf/cm²(実行圧))で封入して得られた16ピンDIP型(18 \times 5 \times 3mm)の半導体装置を、後硬化(175 $^{\circ}$ C、4時間)させたものを用いて評価した。

10 [実施例21]

エポキシ樹脂8を32.07%、フェノール系樹脂5を35.59%、溶融破碎シリカ粉末30.0%、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(D.B.U.)0.34%、シランカップリング剤2.0%を、回分式の攪拌機で混合しながら加熱溶解した後、真空脱泡して樹脂組成物を得た。前記のようにして得られた樹脂組成物を、減圧状態の鋳型に注型した後、所定の条件(80 $^{\circ}$ C \times 2時間+120 $^{\circ}$ C \times 2時間+200 $^{\circ}$ C \times 5時間)で硬化させて硬化物を得た。

[比較例11]

エポキシ樹脂8を53.09%、アミン系硬化剤1を14.91%、溶融破碎シリカ粉末30.0%、シランカップリング剤2.0%を、回分式の攪拌機で混合しながら加熱・溶解した後、真空脱泡して樹脂組成物を得た。前記のようにして得られた樹脂組成物を、減圧状態の鋳型に注型した後、所定の条件(80 $^{\circ}$ C \times 2時間+120 $^{\circ}$ C \times 2時間+200 $^{\circ}$ C \times 5時間)で硬化させて硬化物を得た。

前記実施例21及び比較例11の硬化物を用いて、JIS K6911に従って曲げ弾性率測定用の成形板を、UL94難燃規格に従って難燃性試験用の成形板をそれぞれ作成した。前記成形板を用いて、曲げ弾性率の測定及び難燃性試験を行った。難燃性試験後の成形板は切削、加工して断面の観察を反射蛍光顕微鏡で行った。また、前記硬化物を用いてガス分析(Q₁及びQ₂の測定)を行った。

以下に、各試験項目とその評価基準をまとめて示す。

曲げ弾性率測定

240℃での曲げ弾性率E (kgf/mm²)の測定試験をJIS K6911に準拠して行った。評価基準は下記の通りとした。

○印…Eの数値が前記の領域内=自己消火機能が発現

×印…Eの数値が前記の領域外=燃焼が継続

5 難燃性試験

UL-94垂直試験を行って難燃性を評価した。以下に試験の手順を示す。成形板(長さ127mm×幅12.7mm×厚み1.6mm)の長さ方向と地面が垂直になるように、サンプル支持具(クランプ)で成形板を固定する。次に、クランプと反対側の成形板の端面にバーナーで10秒間接炎した後、バーナーを遠ざけて成形板上に炎が残っている時間(残炎時間、秒)を測定する(一回目の残炎時間=F1)。この炎が消えたら、再度バーナーで10秒間接炎した後、バーナーを遠ざけて、一回目と同じように残炎時間(二回目の残炎時間=F2)を測定する。この試験を、一つのエポキシ樹脂硬化物につき5枚の成形板を用いて行い、難燃性を評価した。ただし、難燃性の判定基準を最高のものから最低のものの順に並べると、UL94V-0、V-1、V-2、NOTV-2の順番になる。

(UL94V-0)

- ・ $\Sigma F \leq 50$ 秒 (ΣF = 5枚の成形板を用いて行った試験の残炎時間の合計)
- ・ $F_{max} \leq 10$ 秒 (F_{max} = 試験で得られたF1又はF2の中で最長の残炎時間)

20 ・ドリップ(接炎により硬化物が液滴れする現象)なし、クランプまで燃えない。

(UL94V-1)

- ・ $\Sigma F \leq 250$ 秒、 $F_{max} \leq 30$ 秒、ドリップなし、クランプまで燃えない。

(UL94V-2)

25 ・ $\Sigma F \leq 250$ 秒、 $F_{max} \leq 30$ 秒、ドリップあり、クランプまで燃えない。

(UL94NOTV-2)

- ・ $\Sigma F > 250$ 秒、 $F_{max} > 30$ 秒、クランプまで燃えきる。

燃焼後の成形板断面の反射蛍光顕微鏡による観察

○印…発泡層の形成あり。

× 1 印…発泡層の形成なし、クラック（亀裂）が発生。

× 2 印…発泡層の形成なし、硬化物が溶融。

耐半田クラック性の評価試験

- 80ピンQFP型に封止したテスト用の半導体装置10個を、高温高湿度条件、
すなわち、85℃、85RH%に所定時間（80時間、120時間）暴露した後、
IRリフローを240℃、10秒の条件で3回行って、クラック（内部クラック
と外部クラック）の発生の有無を超音波探査映像装置で観察した。この結果から、
クラックが発生したパッケージ数を測定し、これを耐半田クラック性の指標とし
た。すなわち、この数が少ないほど耐半田クラック性に優れているといえる。

10 耐湿性の評価試験

- 16ピンDIP型に封止したテスト用の半導体装置10個を用いて、125℃、
100RH%、所定時間（100時間、200時間）、印可電圧20Vの条件で、
プレッシャー・クッカー・バイアス（PCBT）試験を行い、回路のオープン不
良が発生した装置の個数を不良率とし、これを耐湿性の指標とした。すなわち、
この数値が低いほど耐湿性に優れているといえる。

耐配線腐食性の評価試験

- 16ピンDIP型に封止したテスト用の半導体装置10個を、185℃の恒温
槽で所定時間（500時間、720時間）の処理をした後、この装置のチップを
挟んで左右対称の位置にある各ピン間の抵抗値を測定し（計8点）、これらの平均
値を求めた。この数値と上記処理を施していない装置の抵抗値（ブランク）との
差が、ブランクに対して20%以上の場合に、その装置を不良とみなした。ここ
では、不良とみなされた装置の個数を不良率とし、これを耐配線腐食性の指標と
した。すなわち、この数値が低いほど耐配線腐食性に優れているといえる。

ガス分析（ Q_1 及び Q_2 の測定）

- 25 無機質充填剤の含有量がW（重量%）の硬化物（ここでは0.1g）を計り入
れた磁性ボートを、管状炉（LINDOBERG社製）内にセットして、熱分解
温度：700±10℃、熱分解時間：10分間、雰囲気ガス：窒素（N₂）、雰
囲気ガス供給量：0.5L/minの条件で、硬化物を熱分解させた時に発生する
ガス成分をガスバッグに採取して、ガスクロマトグラフィー／熱伝導度検出器（G

C/TCD)で、硬化物の単位重量あたりに発生した一酸化炭素及び二酸化炭素の重量割合 q_1 (重量%)を定量し、さらに熱分解が終了した時の硬化物に対する残渣、すなわち樹脂成分(例:エポキシ樹脂、フェノール系樹脂、カルナバワックス、T. P. P.、シランカップリング剤、カーボンブラック)のうちで分解せずに残った炭化物と無機質充填剤の重量割合 q_2 (重量%)を秤量した。硬化物に含まれる無機質充填剤(C)以外の成分(前記樹脂成分)の重量割合を q_3 (重量%)としたときに、下記式

$$Q_1(\text{重量}\%) = (q_1 / q_3) \times 100$$

$$Q_2(\text{重量}\%) = \{(100 - q_1 - q_2) / q_3\} \times 100$$

10 で表される値 Q_1 及び Q_2 をそれぞれ算出した。

[実施例2~20、23、比較例1~10、13~15]

表1~表8の配合に従い、実施例1と同様の方法で各試料を作製したのち、実施例1と同様の方法で各種特性を評価した。評価結果を表1~表8及び図1に示す。

15 [実施例22]

表5の配合に従い、実施例21と同様の方法で各試料を作成したのち、実施例21と同様の方法で各種特性を評価した。評価結果を表5及び図1に示す。

[比較例12]

20 表8の配合に従い、比較例11と同様の方法で各試料を作成したのち、比較例11と同様の方法で各種特性を評価した。評価結果を表8及び図1に示す。

表 1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| エポキシ樹脂 1 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 2 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 3 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 4 (wt%) | 16.58 | 12.22 | 7.87 | 6.42 |
| エポキシ樹脂 5 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 6 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 7 (wt%) | | | | |
| フェノール系樹脂 1 (wt%) | | | | |
| フェノール系樹脂 2 (wt%) | 20.23 | 14.91 | 9.81 | 7.83 |
| フェノール系樹脂 3 (wt%) | | | | |
| フェノール系樹脂 4 (wt%) | | | | |
| OH/E p | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 熔融破碎シリカ (wt%) | 60.0 | 70.5 | | |
| 熔融球状シリカ (wt%) | | | 81.0 | 84.5 |
| カルナバワックス (wt%) | 0.51 | 0.38 | 0.24 | 0.20 |
| T. P. P. (wt%) | 0.40 | 0.30 | 0.19 | 0.16 |
| シランカップリング剤 (wt%) | 1.57 | 1.16 | 0.75 | 0.61 |
| カーボンブラック (wt%) | 0.75 | 0.53 | 0.34 | 0.28 |
| 240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²) | ○ 28.0 | ○ 54.3 | ○ 72.4 | ○ 84.8 |
| 難燃性 Σ F (秒) | V-0 50 | V-0 47 | V-0 40 | V-0 32 |
| 燃焼後の断面観察 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐半田クラック性 (数) | 80時間 | 未実施 | 0 | 0 |
| | 120時間 | 未実施 | 2 | 1 |
| 耐湿性： 不良率 (個) | 100時間 | 0 | 0 | 0 |
| | 200時間 | 4 | 3 | 1 |
| 耐配線腐食性： 不良率 (個) | 500時間 | 未実施 | 0 | 0 |
| | 720時間 | 未実施 | 3 | 2 |
| Q ₁ (wt%) | 8 | 7 | 8 | 8 |
| Q ₂ (wt%) | 45 | 45 | 44 | 45 |

表 2

| | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 |
|--------------------------------------|-----------|-----------|------------|------------|
| エポキシ樹脂 1 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 2 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 3 (wt%) | 18.22 | 13.43 | 8.65 | 7.05 |
| エポキシ樹脂 4 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 5 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 6 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 7 (wt%) | | | | |
| フェノール系樹脂 1 (wt%) | | | | |
| フェノール系樹脂 2 (wt%) | 18.59 | 13.70 | 8.83 | 7.20 |
| フェノール系樹脂 3 (wt%) | | | | |
| フェノール系樹脂 4 (wt%) | | | | |
| OH/E p | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 溶融破碎シリカ (wt%) | 60.0 | 70.5 | | |
| 溶融球状シリカ (wt%) | | | 81.0 | 84.5 |
| カルナバワックス (wt%) | 0.51 | 0.38 | 0.24 | 0.20 |
| T. P. P. (wt%) | 0.40 | 0.30 | 0.19 | 0.16 |
| シランカップリング剤 (wt%) | 1.57 | 1.16 | 0.75 | 0.61 |
| カーボンブラック (wt%) | 0.71 | 0.53 | 0.34 | 0.28 |
| 240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²) | ○ 29.0 | ○ 67.9 | ○ 106.1 | ○ 119.0 |
| 難燃性 ΣF (秒) | V-0 35 | V-0 28 | V-0 20 | V-0 17 |
| 燃焼後の断面観察 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐半田クラック性 (数) | 80時間 | 未実施 | 0 | 0 |
| | 120時間 | 未実施 | 3 | 0 |
| 耐湿性： 不良率 (個) | 100時間 | 0 | 0 | 0 |
| | 200時間 | 4 | 3 | 2 |
| 耐配線腐食性： 不良率 (個) | 500時間 | 未実施 | 0 | 0 |
| | 720時間 | 未実施 | 2 | 1 |
| Q ₁ (wt%) | 9 | 8 | 9 | 9 |
| Q ₂ (wt%) | 43 | 44 | 44 | 43 |

表 3

| | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| エポキシ樹脂 1 (wt%) | 21.16 | 15.59 | 10.05 | 8.19 |
| エポキシ樹脂 2 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 3 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 4 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 5 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 6 (wt%) | | | | |
| エポキシ樹脂 7 (wt%) | | | | |
| フェノール系樹脂 1 (wt%) | 15.65 | 11.54 | 7.43 | 6.06 |
| フェノール系樹脂 2 (wt%) | | | | |
| フェノール系樹脂 3 (wt%) | | | | |
| フェノール系樹脂 4 (wt%) | | | | |
| OH/Ep | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 溶融破碎シリカ (wt%) | 60.0 | 70.5 | | |
| 溶融球状シリカ (wt%) | | | 81.0 | 84.5 |
| カルナバワックス (wt%) | 0.51 | 0.38 | 0.24 | 0.20 |
| T. P. P. (wt%) | 0.40 | 0.30 | 0.19 | 0.16 |
| シランカップリング剤 (wt%) | 1.57 | 1.16 | 0.75 | 0.61 |
| カーボンブラック (wt%) | 0.71 | 0.53 | 0.34 | 0.28 |
| 240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²) | ○ 16.7 | ○ 31.4 | ○ 49.1 | ○ 62.0 |
| 難燃性 ΣF (秒) | V-0 21 | V-0 18 | V-0 14 | V-0 10 |
| 燃焼後の断面観察 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐半田クラック性 (数) | 80時間 | 未実施 | 0 | 0 |
| | 120時間 | 未実施 | 2 | 1 |
| 耐湿性： 不良率 (個) | 100時間 | 0 | 0 | 0 |
| | 200時間 | 4 | 3 | 1 |
| 耐配線腐食性： 不良率 (個) | 500時間 | 未実施 | 0 | 0 |
| | 720時間 | 未実施 | 2 | 1 |
| Q ₁ (wt%) | 10 | 11 | 10 | 11 |
| Q ₂ (wt%) | 38 | 37 | 37 | 39 |

表 4

| | 実施例 1 3 | 実施例 1 4 | 実施例 1 5 | 実施例 1 6 | 実施例 1 7 |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| エポキシ樹脂 1 (wt%) | | | | | |
| エポキシ樹脂 2 (wt%) | 20.91 | 15.41 | 9.93 | 8.10 | 6.66 |
| エポキシ樹脂 3 (wt%) | | | | | |
| エポキシ樹脂 4 (wt%) | | | | | |
| エポキシ樹脂 5 (wt%) | | | | | |
| エポキシ樹脂 6 (wt%) | | | | | |
| エポキシ樹脂 7 (wt%) | | | | | |
| フェノール系樹脂 1 (wt%) | | | | | |
| フェノール系樹脂 2 (wt%) | 15.90 | 11.72 | 7.55 | 6.15 | 7.59 |
| フェノール系樹脂 3 (wt%) | | | | | |
| フェノール系樹脂 4 (wt%) | | | | | |
| OH/E p | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 |
| 溶融破碎シリカ (wt%) | 60.0 | 70.5 | | | |
| 溶融球状シリカ (wt%) | | | 81.0 | 84.5 | 84.5 |
| カルナバワックス (wt%) | 0.51 | 0.38 | 0.24 | 0.20 | 0.20 |
| T. P. P. (wt%) | 0.40 | 0.30 | 0.19 | 0.16 | 0.16 |
| シランカップリング剤 (wt%) | 1.57 | 1.16 | 0.75 | 0.61 | 0.61 |
| カーボンブラック (wt%) | 0.71 | 0.53 | 0.34 | 0.28 | 0.28 |
| 240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²) | ○ 14.0 | ○ 28.2 | ○ 46.8 | ○ 59.7 | ○ 39.8 |
| 難燃性 ΣF (秒) | V-0 14 | V-0 11 | V-0 7 | V-0 5 | V-0 2 |
| 燃焼後の断面観察 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐半田クラック性 (数) | 80時間 | 未実施 | 0 | 0 | 0 |
| | 120時間 | 未実施 | 2 | 0 | 1 |
| 耐湿性: 不良率 (個) | 100時間 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 200時間 | 3 | 2 | 1 | 1 |
| 耐配線腐食性: 不良率 (個) | 500時間 | 未実施 | 0 | 0 | 0 |
| | 720時間 | 未実施 | 1 | 0 | 1 |
| Q ₁ (wt%) | 11 | 12 | 11 | 11 | 8 |
| Q ₂ (wt%) | 40 | 39 | 41 | 40 | 41 |

表 5

| | 実施例 18 | 実施例 19 | 実施例 20 | 実施例 21 | 実施例 22 | 実施例 23 |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| エポキシ樹脂 1 (wt%) | | | | | | |
| エポキシ樹脂 2 (wt%) | 12.54 | 6.60 | 5.4 | | | 5.23 |
| エポキシ樹脂 3 (wt%) | 2.51 | 1.32 | 1.08 | | | |
| エポキシ樹脂 4 (wt%) | | | | | | |
| エポキシ樹脂 5 (wt%) | | | | | | |
| エポキシ樹脂 6 (wt%) | | | | | | |
| エポキシ樹脂 7 (wt%) | | | | | | |
| エポキシ樹脂 8 (wt%) | | | | 32.0 7 | 25.0 0 | |
| フェノール系樹脂 1 (wt%) | | | | | | |
| フェノール系樹脂 2 (wt%) | 12.08 | 6.33 | 7.77 | | | 3.97 |
| フェノール系樹脂 3 (wt%) | | | | | | |
| フェノール系樹脂 4 (wt%) | | | | | | |
| フェノール系樹脂 5 (wt%) | | | | 35.5 9 | 27.7 4 | |
| アミン系硬化剤 1 (wt%) | | | | | | |
| OH/Ep | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 溶融破碎シリカ (wt%) | 70.5 | | | 30.0 | 45.0 | |
| 溶融球状シリカ (wt%) | | 84.5 | 84.5 | | | 90.0 |
| カルナバワックス (wt%) | 0.38 | 0.20 | 0.20 | | | 0.13 |
| T. P. P. (wt%) | 0.30 | 0.16 | 0.16 | | | 0.10 |
| D. B. U. (wt%) | | | | 0.34 | 0.26 | |
| シランカップリング剤 (wt%) | 1.16 | 0.61 | 0.61 | 2.0 | 2.0 | 0.39 |
| カーボンブラック (wt%) | 0.53 | 0.28 | 0.28 | | | 0.18 |
| 240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²) | ○ 42.3 | ○ 77.1 | ○ 55.5 | ○ 11.3 | ○ 12.9 | ○ 81.0 |
| 難燃性 ΣF (秒) | V-0 15 | V-0 9 | V-0 7 | V-1 62 | V-1 53 | V-0 4 |
| 燃焼後の断面観察 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐半田クラック性 (数) | 80時間 | 0 | 0 | 0 | 未実施 | 未実施 |
| | 120時間 | 2 | 1 | 2 | 未実施 | 未実施 |
| 耐湿性： 不良率 (個) | 100時間 | 0 | 0 | 0 | 未実施 | 未実施 |
| | 200時間 | 3 | 0 | 2 | 未実施 | 未実施 |
| 耐配線腐食性： 不良率 (個) | 500時間 | 0 | 0 | 0 | 未実施 | 未実施 |
| | 720時間 | 3 | 0 | 2 | 未実施 | 未実施 |
| Q ₁ (wt%) | 9 | 9 | 8 | 7 | 6 | 11 |
| Q ₂ (wt%) | 42 | 42 | 43 | 44 | 45 | 41 |

表 6

| | | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|--------------------------------------|-------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|
| エポキシ樹脂 1 (wt%) | | | | | | |
| エポキシ樹脂 2 (wt%) | | | | | | |
| エポキシ樹脂 3 (wt%) | | | | | | |
| エポキシ樹脂 4 (wt%) | | | | | | |
| エポキシ樹脂 5 (wt%) | | 26.76 | 23.80 | | 17.54 | |
| エポキシ樹脂 6 (wt%) | | | | 21.60 | | 15.92 |
| エポキシ樹脂 7 (wt%) | | | | | | |
| フェノール系樹脂 1 (wt%) | | | | | | |
| フェノール系樹脂 2 (wt%) | | | | | | |
| フェノール系樹脂 3 (wt%) | | 14.62 | 13.01 | | 9.59 | |
| フェノール系樹脂 4 (wt%) | | | | 15.21 | | 11.21 |
| OH/E p | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 溶融破碎シリカ (wt%) | | 55.0 | 60.0 | 60.0 | 70.5 | 70.5 |
| 溶融球状シリカ (wt%) | | | | | | |
| カルナバワックス (wt%) | | 0.58 | 0.51 | 0.51 | 0.38 | 0.38 |
| T. P. P. (wt%) | | 0.46 | 0.40 | 0.40 | 0.30 | 0.30 |
| シランカップリング剤 (wt%) | | 1.77 | 1.57 | 1.57 | 1.16 | 1.16 |
| カーボンブラック (wt%) | | 0.81 | 0.71 | 0.71 | 0.53 | 0.53 |
| 240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²) | | × | × | × | × | × |
| | | 58.4 | 75.4 | 0.7 | 103.0 | 2.7 |
| 難燃性 ΣF(秒) | | NOT V-2 >250 | NOT V-2 >250 | V-2 トリップ | NOT V-2 >250 | V-2 トリップ |
| 燃焼後の断面観察 | | ×1 | ×1 | ×2 | ×1 | ×2 |
| 耐半田クラック性 (数) | 80時間 | 未実施 | 未実施 | パッケージ が溶融 | 5 | パッケージ が溶融 |
| | 120時間 | 未実施 | 未実施 | パッケージ が溶融 | 8 | パッケージ が溶融 |
| 耐湿性: 不良率 (個) | 100時間 | 未実施 | 4 | 5 | 3 | 4 |
| | 200時間 | 未実施 | 6 | 7 | 5 | 6 |
| 耐配線腐食性: 不良率 (個) | 500時間 | 未実施 | 未実施 | 未実施 | 5 | 4 |
| | 720時間 | 未実施 | 未実施 | 未実施 | 7 | 7 |
| Q ₁ (wt%) | | 10 | 9 | 3 | 10 | 4 |
| Q ₂ (wt%) | | 56 | 55 | 95 | 57 | 94 |

表 7

| | | 比較例 6 | 比較例 7 | 比較例 8 | 比較例 9 | 比較例 10 |
|---------------------------------------|-------|----------|--------------|----------|--------------|-----------|
| エポキシ樹脂 1 (wt%) | | | | | | |
| エポキシ樹脂 2 (wt%) | | | | | | 1.18 |
| エポキシ樹脂 3 (wt%) | | | | | | |
| エポキシ樹脂 4 (wt%) | | | | | | |
| エポキシ樹脂 5 (wt%) | | 11.30 | | 9.21 | | 4.72 |
| エポキシ樹脂 6 (wt%) | | | 10.26 | | 8.36 | |
| エポキシ樹脂 7 (wt%) | | | | | | |
| フェノール系樹脂 1 (wt%) | | | | | | |
| フェノール系樹脂 2 (wt%) | | | | | | 0.66 |
| フェノール系樹脂 3 (wt%) | | 6.18 | | 5.04 | | 2.64 |
| フェノール系樹脂 4 (wt%) | | | 7.22 | | 5.89 | |
| OH/E p | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 溶融破碎シリカ (wt%) | | | | | | |
| 溶融球状シリカ (wt%) | | 81.0 | 81.0 | 84.5 | 84.5 | 90.0 |
| カルナバックス (wt%) | | 0.24 | 0.24 | 0.20 | 0.20 | 0.13 |
| T. P. P. (wt%) | | 0.19 | 0.19 | 0.16 | 0.16 | 0.10 |
| シランカップリング剤 (wt%) | | 0.75 | 0.75 | 0.61 | 0.61 | 0.39 |
| カーボンブラック (wt%) | | 0.34 | 0.34 | 0.28 | 0.28 | 0.18 |
| 240°Cの曲げ弾性率 (kgf/mm ²) | | × | × | × | × | × |
| | | 139.8 | 4.7 | 150.6 | 5.4 | 155.2 |
| 難燃性 | | NOT V-2 | V-2 | NOT V-2 | V-2 | V-1 |
| ΣF(秒) | | >250 | トリップ | >250 | トリップ | 112 |
| 燃焼後の断面観察 | | ×1 | ×2 | ×1 | ×2 | ×1 |
| 耐半田クラック性 (数) | 80時間 | 4 | パッケージ が溶融 | 3 | パッケージ が溶融 | 2 |
| | 120時間 | 7 | パッケージ が溶融 | 5 | パッケージ が溶融 | 4 |
| 耐湿性: 不良率 (個) | 100時間 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| | 200時間 | 4 | 5 | 3 | 3 | 2 |
| 耐配線腐食性: 不良率 (個) | 500時間 | 4 | 3 | 3 | 2 | 2 |
| | 720時間 | 6 | 6 | 5 | 4 | 3 |
| Q ₁ (wt%) | | 10 | 3 | 10 | 4 | 9 |
| Q ₂ (wt%) | | 56 | 95 | 57 | 94 | 55 |

表 8

| | 比較例 1 1 | 比較例 1 2 | 比較例 1 3 | 比較例 1 4 | 比較例 1 5 |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| エポキシ樹脂 1 (wt%) | | | | | |
| エポキシ樹脂 2 (wt%) | | | | | |
| エポキシ樹脂 3 (wt%) | | | | | |
| エポキシ樹脂 4 (wt%) | | | | | |
| エポキシ樹脂 5 (wt%) | | | 2.97 | | |
| エポキシ樹脂 6 (wt%) | | | | | |
| エポキシ樹脂 7 (wt%) | | | | 11.94 | 9.42 |
| エポキシ樹脂 8 (wt%) | 53.09 | 41.38 | | | |
| フェノール系樹脂 1 (wt%) | | | | | |
| フェノール系樹脂 2 (wt%) | | | | | |
| フェノール系樹脂 3 (wt%) | | | 1.63 | 3.54 | 2.83 |
| フェノール系樹脂 4 (wt%) | | | | | |
| フェノール系樹脂 5 (wt%) | | | | | |
| アミン系硬化剤 1 (wt%) | 14.91 | 11.62 | | | |
| OH/E p | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 溶融破砕シリカ (wt%) | 30.0 | 45.0 | | | |
| 溶融球状シリカ (wt%) | | | 95.0 | 81.0 | 84.5 |
| カルナバワックス (wt%) | | | 0.06 | 0.24 | 0.20 |
| T. P. P. (wt%) | | | 0.05 | 0.19 | 0.16 |
| D. B. U. (wt%) | | | | | |
| シランカップリング剤 (wt%) | 2.0 | 2.0 | 0.20 | 0.75 | 0.61 |
| カーボンブラック (wt%) | | | 0.09 | 0.34 | 0.28 |
| 三酸化二アンチモン (wt%) | | | | 2.0 | 2.0 |
| 240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²) | × | × | × | × | × |
| | 45.4 | 48.1 | 189.5 | 145.1 | 161.2 |
| 難燃性 | NOT V-2 | NOT V-2 | V-1 | V-0 | V-0 |
| ΣF(秒) | >250 | >250 | 98 | 10 | 6 |
| 燃焼後の断面観察 | ×1 | ×1 | ×1 | ×1 | ×1 |
| 耐半田クラック性 (数) | 80時間 | 未実施 | 未実施 | 8 | 7 |
| | 120時間 | 未実施 | 未実施 | 10 | 10 |
| 耐湿性: 不良率 (個) | 100時間 | 未実施 | 未実施 | 3 | 2 |
| | 200時間 | 未実施 | 未実施 | 8 | 4 |
| 耐配線腐食性: 不良率 (個) | 500時間 | 未実施 | 未実施 | 4 | 10 |
| | 720時間 | 未実施 | 未実施 | 7 | 10 |
| Q ₁ (wt%) | 8 | 7 | 10 | 7 | 8 |
| Q ₂ (wt%) | 61 | 62 | 56 | 52 | 53 |

以上、実施例で示したように、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、高温（ $240 \pm 20^\circ\text{C}$ ）での曲げ弾性率が所定の範囲にあり、熱分解時又は着火時に発泡層を形成するので、比較例に示す高温の曲げ弾性率が所定の範囲外にあるエポキシ樹脂組成物の硬化物よりも、高い難燃性を達成できたことが分かる。また、
5 熱分解時又は着火時に樹脂成分が分解して発生するガス成分によって、樹脂層はゴムのように膨張させられて発泡層が形成されるが、この分解ガスが発泡層を破壊して外部に出てくると、これに含まれる可燃成分、すなわち低沸点の有機成分に着火して燃焼が継続するので、この有機成分の発生量の多寡が難燃性に大きく影響する。実施例に示したように、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、前
10 記数値 Q_1 及び Q_2 が、それぞれ $Q_1 \geq 5$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 50$ の数値を示したために、良好な難燃性が得られたが、比較例に示したエポキシ樹脂組成物の硬化物は、 Q_1 及び Q_2 が前記の範囲外の数値を示したために、特に難燃性に支障を生じたことも明らかになった。さらに、この難燃性が良好なエポキシ樹脂組成物を用いた半導体装置は、信頼性、例えば耐半田クラック性、耐湿性及び高温での耐配線腐食性
15 に優れていた。

産業上の利用の可能性

本発明の効果は、従来のハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤などの難燃剤を一切使用することなく、また、無機質充填剤を特に高充填化することなく、高い難燃
20 性を有し、かつ信頼性、特に耐半田クラック性や耐湿性に優れた、エポキシ樹脂組成物及びこれを用いた半導体装置を提供できることである。さらに、ハロゲン系難燃剤や三酸化二アンチモンを使用しないので、従来のように高温下で難燃剤、難燃助剤に由来するハロゲンやアンチモンが半導体装置の配線の腐食を促進するという問題を解消でき、半導体装置の信頼性の向上を図れることである。

請求の範囲

1. エポキシ樹脂 (A)、フェノール系樹脂 (B)、無機質充填剤 (C) 及び硬化促進剤 (D) を含有するエポキシ樹脂組成物であつて、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤 (C) の含有量をW (重量%)、この硬化物の240±
5 20℃での曲げ弾性率をE (kgf/mm²) とした場合において、前記曲げ弾性率Eが、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 4.1 \leq E \leq 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 13 \leq E \leq 3.7W - 184$ となる数値を示し、前記硬化物が熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性
10 性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。
2. 芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む1に記載のエポキシ樹脂組成物。
3. フェニル誘導体及びビフェニル誘導体から選ばれる芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む2に記載のエポキシ樹脂組成物。
- 15 4. エポキシ樹脂 (A)、フェノール系樹脂 (B)、無機質充填剤 (C) 及び硬化促進剤 (D) を含有するエポキシ樹脂組成物であつて、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤 (C) の含有量をW (重量%) とし、かつ、前記硬化物を計り入れた耐熱性容器を、一定流量の不活性ガスを用いてその雰囲気を不活性状態にした管状炉内にセットして、 $700 \pm 10^\circ\text{C}$ で10分間、前記硬化物を
20 熱分解させた時に発生する一酸化炭素及び二酸化炭素の前記硬化物に対する重量割合を q_1 (重量%)、この熱分解が終了した時の残渣、すなわち前記硬化物中の樹脂成分 (無機質充填剤 (C) 以外の成分) のうちで熱分解せずに残った炭化物と無機質充填剤の前記硬化物に対する重量割合を q_2 (重量%)、前記硬化物に含まれる前記樹脂成分の前記硬化物に対する重量割合を q_3 (重量%) としたときに、
25 下記式
- $$Q_1 (\text{重量}\%) = (q_1 / q_3) \times 100$$
- $$Q_2 (\text{重量}\%) = \{(100 - q_1 - q_2) / q_3\} \times 100$$
- で表される値 Q_1 及び Q_2 が、それぞれ $Q_1 \geq 5$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 50$ の数値を示し、前記硬化物が熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とす

るエポキシ樹脂組成物。

5. 芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む4に記載のエポキシ樹脂組成物。

6. フェニル誘導体及びビフェニル誘導体から選ばれる芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む5に記載のエポキシ樹脂組成物。

7. エポキシ樹脂 (A)、フェノール系樹脂 (B)、無機質充填剤 (C) 及び硬化促進剤 (D) を含有するエポキシ樹脂組成物であつて、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤 (C) の含有量をW (重量%)、この硬化物の $240 \pm 20^\circ\text{C}$ での曲げ弾性率をE (kgf/mm²) とした場合において、前記曲げ弾性率Eが、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 4.1 \leq E \leq 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 13 \leq E \leq 3.7W - 184$ となる数値を示すとともに、前記硬化物を計り入れた耐熱性容器を、一定流量の不活性ガスを用いてその雰囲気を不活性状態にした管状炉内にセットして、 $700 \pm 10^\circ\text{C}$ で10分間、前記硬化物を熱分解させた時に発生する一酸化炭素及び二酸化炭素の前記硬化物に対する重量割合を q_1 (重量%)、この熱分解が終了した時の残渣、すなわち前記硬化物中の樹脂成分 (無機質充填剤 (C) 以外の成分) のうちで熱分解せずに残った炭化物と無機質充填剤の前記硬化物に対する重量割合を q_2 (重量%)、前記硬化物に含まれる前記樹脂成分の前記硬化物に対する重量割合を q_3 (重量%) としたときに、下記式

$$Q_1 \text{ (重量\%)} = (q_1 / q_3) \times 100$$

$$Q_2 \text{ (重量\%)} = \{(100 - q_1 - q_2) / q_3\} \times 100$$

で表される値 Q_1 及び Q_2 が、それぞれ $Q_1 \geq 5$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 50$ の数値を示し、前記硬化物が熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

8. 芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む7に記載のエポキシ樹脂組成物。

9. フェニル誘導体及びビフェニル誘導体から選ばれる芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む8に記載のエポキシ樹脂組成物。

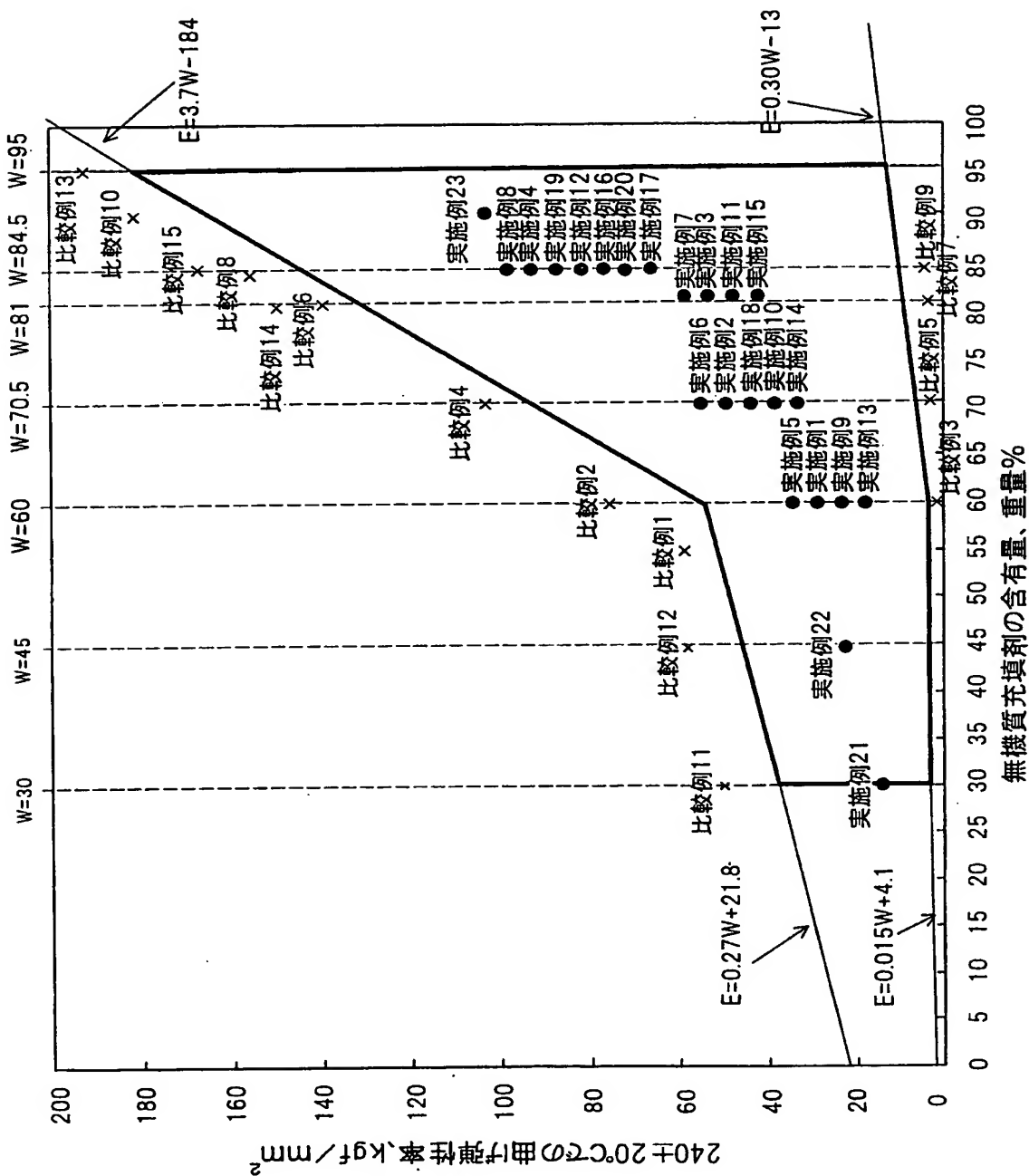
10. エポキシ樹脂 (A)、フェノール系樹脂 (B)、無機質充填剤 (C) 及び硬

化促進剤（D）を含有するエポキシ樹脂組成物であって、該組成物を硬化させる硬化物が、熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

5 1 1. 芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む 1 0 に記載のエポキシ樹脂組成物。

1 2. フェニル誘導体及びビフェニル誘導体から選ばれる芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む 1 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

1 3. 1 ～ 1 2 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を封止樹脂として用いたことを特徴とする半導体装置。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G59/62, C08L63/00, C08K3/00, H01L23/29

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G59/62, C08L63/00-10, C08K3/20, C08K3/20,
H01L23/29

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP, 8-253551, A (Yuka Shell Epoxy K.K.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims; Par. No. [0038], (Family: none) | 1-13 |
| A | JP, 7-238141, A (Sumitomo Bakelite Company, Limited.), 12 September, 1995 (12.09.95), Claims (Family: none) | 1-13 |
| A | JP, 8-245754, A (Toshiba Chemical Corporation), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims (Family: none) | 1-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 January, 2000 (13.01.00)Date of mailing of the international search report
25 January, 2000 (25.01.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05787

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G59/62, C08L63/00, C08K3/00, H01L23/29

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G59/62, C08L63/00-10, C08K3/20, C08K3/20,
H01L23/29

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | JP, 8-253551, A (油化シエルエボキシ株式会社), 0 1. 10月. 1996 (01. 10. 96), 特許請求の範囲, [0 038]欄 (ファミリーなし) | 1-13 |
| A | JP, 7-238141, A (住友ベークライト株式会社), 1 2. 9月. 1995 (12. 09. 95), 特許請求の範囲 (ファ ミリーなし) | 1-13 |
| A | JP, 8-245754, A (東芝ケミカル株式会社), 24. 9 月. 1996 (24. 09. 96), 特許請求の範囲 (ファミリー なし) | 1-13 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 01. 00

国際調査報告の発送日

25 January 2000 (25.01.00)

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

印

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455